

PAT-NO: JP360189729A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60189729 A
TITLE: LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT
PUBN-DATE: September 27, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKUNO, ZENJIRO	
ENOMOTO, TAKAMICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP59046047
APPL-DATE: March 9, 1984

INT-CL (IPC): G02F001/133 , G02F001/133 , G02F001/133

US-CL-CURRENT: 349/158, 349/FOR.124

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an excellent display element which obviates swelling, deformation, etc. of a substrate film by a liquid crystal by forming the cured film of a curing type compsn. contg. a polymerizable compd. having ≥ 3 (meth)acryloyl groups for an optically isotropic high polymer film.

CONSTITUTION: A compsn. formed by adding, if necessary, a small amt. of mono- or di(meth)acrylate, etc. in order to improve film formability and adhesiveness to a high polymer film to a polymerizable compd. having ≥ 3 (meth)acryloyl groups, for example, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, melamine hexa(or penta, tetra)(meth)acrylate, etc. and adding further a photopolymn. initiator is coated on an isotropic high-polymer film 1 and UV rays or electron rays are irradiated thereto to provide a crosslinked protective layer 2 on a substrate. Such substrate is used as a liquid crystal display element substrate. The excellent liquid crystal display element which obviates swelling and deformation by a liquid crystal 5 and is free from coloring, etc. owing to the anisotropy of the substrate is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-189729

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)9月27日
G 02 F 1/133 118 B-8205-2H
119 7370-2H
122 7370-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 液晶表示素子

⑯ 特 願 昭59-46047

⑰ 出 願 昭59(1984)3月9日

⑱ 発 明 者 奥 野 善 次 郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 榎 本 孝 道 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

明 細 書

1. 発明の名称

液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

(1) 透明導電膜及び配向膜を付設した基板間に液晶を入れ、周囲を接着剤層で接合させた構造の液晶表示素子において、該基板として光学的に等方性高分子フィルムに保護膜を設けたものを用いると共に、前記配向膜、接着剤層及び保護膜として、3個以上のアクリロイル基及び／又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物を含む硬化型組成物の硬化膜を用いることを特徴とする液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、透明導電性高分子フィルム基板を用いた液晶表示素子に関するものである。

(従来技術)

一般に、液晶は、トルエンやシクロヘキサノン等の有機溶剤に溶解する高い溶解性を有している。従っ

て、このような高溶解性を持つ液晶を用いる液晶表示素子においては、その液晶と接触する基板、配向膜及びシール用接着剤等の部材はいずれも、耐液晶性の良好なものであることが要求される。

従来、液晶セル用基板として、薄口製量化及び曲線表示等を目的として、高分子フィルム基板を用いることが提案されている。このような高分子フィルム基板の場合、耐液晶性の点で、一般に、2軸延伸ポリエステルフィルムが用いられているが(特開昭55-17114号、特開昭55-65927号、特開昭56-52722号公報等)、このような2軸延伸ポリエステルフィルムでは、フィルム内部の高分子が高度に配向されているため、光学的に異方性を生じるという欠点がある。2枚の偏光板の間にこの異方性のフィルムを置くと、入射光の光路差が生じるため、部分的に着色し、液晶の表示品質を極端に低下させる。一方、通常の高分子フィルムは光学的に等方性であり、前記のような欠点はないが、逆に、この場合には、耐液晶性が悪く、実用に供し得ない。

また、配向膜やシール用接剤についても、従来種々の有機系のものが用いられているが、この場合にも、耐液晶性にすぐれたものであることが要求され、これまでも、耐液晶性の開発に多くの研究が向けられている。

さらに、液晶表示素子を生産する場合、基板として用いる高分子フィルムのロールを切断せずに、連続的に生産する方式、いわゆるロール生産方式による生産が望ましいが、延伸ポリエステルフィルムの場合、接着性が悪く、配向膜塗布やシール用接着のために、一般には、120～150℃で20～30分間程度の処理工程をそれぞれ要し、ロール方式生産を困難なものにしている。

(目的)

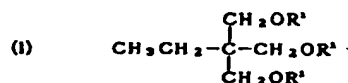
本発明は、従来の液晶表示素子に見られる前記欠点を克服し、耐液晶性及び配向性能にすぐれると共に、ロール生産方式の可能な液晶表示素子を提供することを目的とする。

(構成)

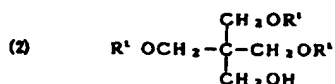
本発明によれば、透明導電膜及び配向膜を付設

した基板間に液晶を入れ、周囲を接着剤層で接合させた構造の液晶表示素子において、該基板として光学的に等方性高分子フィルムに保護膜を設けたものを用いると共に、前記配向膜、接着剤層及び保護膜として、3個以上のアクリロイル基及び／又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物を含む硬化型組成物の硬化膜を用いることを特徴とする液晶表示素子が提供される。

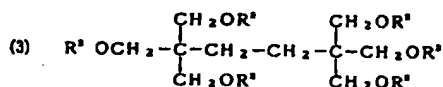
本発明で配向膜、シール接着剤層及び高分子フィルム保護膜を形成するために用いる素材は、アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)及びメタアクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$)の中から選ばれる重合性官能基を3個以上有する重合性化合物を基材とするものである。この重合性化合物は、一般には、水酸基を3個以上有する従来公知の化合物に対し、アクリル酸又はメタアクリル酸あるいはその反応性誘導体を反応させることによって容易に得ることができる。その例を以下に示す。



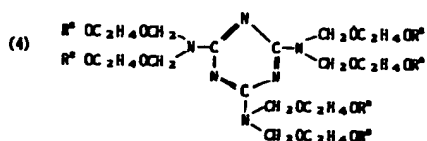
この化合物の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート(又はメタアクリレート)等がある。



この化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート(又はメタアクリレート)等がある。



この化合物の具体例としては、ジペンタエリスリトールヘキサ(又はペンタ、テトラ)アクリレート(又はメタアクリレート)等が挙げられる。



この化合物の具体例としては、メラミンヘキサ(又はペンタ、テトラ)アクリレート(又はメタアクリレート)等が挙げられる。

なお、前記式において、 R^1 はアクリロイル又はメタアクリロイル基であり、 R^2 は水素、アクリロイル又はメタアクリロイル基であるが、 R^2 の少なくとも3個はアクリロイル又はメタアクリロイル基である。

本発明の素材により得られる硬化膜は、特に、液晶に対する耐膨潤溶解性にすぐれているという特徴を有している。液晶の溶解パラメータは9～10程度であり、その溶解力はトルエン、シクロヘキサノン程度に相当し、相当の溶解力を有する。本発明による硬化膜はこのような液晶によっても膨潤溶解されるようなことはない。アクリロイル基やメタアクリロイル基を2個有する化合物を用いて形成された硬化膜は、このような液晶に対する耐膨潤溶解性において劣っている。

本発明の好ましい態様によれば、前記3個以上のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する

化合物に対し、補助成分として、この化合物と混和し、かつ成膜性を有する化合物を添加するのが好ましい。3個以上のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する化合物からなる硬化膜は、基板に対する接着力に未だ十分ではなく、また脆分離特性であるという改良すべき点を残すが、この点は成膜性化合物を添加することによって改良することができる。この場合、成膜性化合物は、本発明で用いる硬化膜形成条件と同条件下で硬化し得る重合性化合物(モノマー、プレポリマーを含む)の他、高分子化合物自体も適用され、好ましくは、本発明で用いる素材の硬化反応時に、この硬化膜材に対して反応するものの使用が有利である。このような成膜性化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

(1) モノアクリレート又はメタアクリレート：

ラウリルアクリレート(メタアクリレート)、2-エチルヘキシルアクリレート(メタアクリレート)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(メタアクリレート)、1,6-ヘキサジオールモノアクリ

レート(メタアクリレート)、ジシクロペンタジエンアクリレート(メタアクリレート)、ヒドロキシプロピルアクリレート(メタアクリレート)、2-ヒドロキシエチルアクリロイル(メタアクリロイル)ホスフィート等。

(2) ジアクリレート又はメタアクリレート：

1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(メタアクリレート)、ジエチレングリコールジアクリレート(メタアクリレート)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(メタアクリレート)、ポリエチレングリコールジアクリレート(メタアクリレート)、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート(メタアクリレート)等。

(3) 重合性プレポリマー：

ポリエステルアクリレート(メタアクリレート)、ポリウレタンアクリレート(メタアクリレート)、エポキシアクリレート(メタアクリレート)、ポリエーテルアクリレート(メタアクリレート)、オリ

ゴアクリレート(メタアクリレート)、アルキドアクリレート(メタアクリレート)、ポリオールアクリレート(メタアクリレート)等。

(4) 高分子化合物：

不飽和ポリエステル、アリルスルホアミドホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、セチルビニルエーテル樹脂、エポキシ樹脂等。

本発明で添加する成膜性化合物の添加量は、耐放電性との関連で適宜に選定される。本発明で用いる素材単独の硬化膜の場合、溶解パラメータ(SP値)10のシクロヘキサノンに常温で浸漬した時の飽和重量増加率は0~1%であるが、前記成膜性化合物を添加するとこの重量増加率は増加する。従って、このものの添加量は、この重量増加率が3%を超えない範囲にするのがよい。この重量増加率が3%を超えると、硬化膜の耐放電性が低下するようになり、長期間使用した時の硬化膜の信頼性が損われるようになるので好ましくない。また、本発明の素材を配向膜素材として用いる場合、配向性能の点からは、成膜性化合物の添加量は、

配向膜表面の界面エネルギー γ_c が30エルグ/cm²を下廻らないように、好ましくは界面エネルギー γ_c が35エルグ/cm²以上の範囲に保持するのがよい。一般に、本発明の硬化膜の界面エネルギー γ_c は43エルグ/cm²程度であり、成膜性化合物を添加すると、その γ_c が低下してくるが、30エルグ/cm²を下廻るようになると、硬化膜の配向性能が著しく損われるようになるので好ましくない。

なお、本発明でいう成膜性化合物とは、前記のように、本発明の硬化膜基材となる3個以上のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物に対し、その接着力や脆分離性を改良するために補助成分として添加される2官能以下の重合性化合物又は高分子化合物と定義される。

本発明で用いる重合性素材は、熱の他、紫外線や電子線照射により重合硬化されるが、この場合、一般に、重合開始剤が併用され、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンゾイルベンゾエート、 α -アシロキシム

エステル等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサン等のイオウ化合物が用いられる。紫外線照射により硬化反応を行う場合、硬化促進剤として、ジ- α -ブチルアミン等を使用し得るが、アミン類は一般に表示セル品質に悪影響を与えるため、その使用を省略するのが好ましい。紫外線照射用の光源としては、200~400nmの紫外線を多量に発生する高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の使用が有効である。

本発明により液晶表示素子を作成する場合、先ず、基板上に、前記した3個以上のアクリロイル又はメタアクリロイル基を有する重合性化合物(モノマー及びそのプレポリマーを含む)を含み、必要に応じ、補助成分として、成膜性化合物、重合開始剤等を含み、さらに、希釈用の有機溶媒を含む重合性組成物を塗布し、硬化させ、表面に保護膜を付設した基板を得る。

この場合、基板は、光学的に等方性の高分子フィルムからなるもので、ポリエーテルサルホン、ポ

リサルホン、ポリエステル(流延法による)、ポリカーボネート、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン等の高分子フィルムがある。保護膜の厚さは通常5~10 μ m程度で十分である。

次に、前記保護膜上に透明導電膜を形成するが、この透明導電膜の形成には従来公知の方法が採用され、例えば、酸化スズ・インジウム等を、スパタリング法や、電子ビーム加通による真空蒸着法等で厚さ約500 \AA 程度に設ける。

本発明では、前記で得た透明導電性基板とし、その透明導電膜を、セグメント方式等のスタチック駆動、ドットマトリックスのダイナミック駆動等の種々の駆動方式に応じてパターンニング処理し、その上に配向膜材塗布液を塗布して配向膜を形成する。この場合の配向膜は、前記した本発明による重合性組成物を用いて形成されるもので、配向膜材塗布中の重合性化合物の濃度は、0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%であり、希釈用の

有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等が単独又は混合物の形で用いられる。また、重合性組成物の塗布は、スピンコート、ロールコート等で行われ、塗布後、溶媒を乾燥除去し、紫外線や電子線を照射して硬化させる。基板上に形成させる硬化膜の厚さは、100~5000 \AA 、好ましくは500~2000 \AA である。

次に、このようにして基板上に形成された硬化膜は、常法により一方向にラビング処理を施し、配向膜とされる。ラビング処理された2枚の基板は、その配向膜面を内側にし、配向軸が直交するように適当間隔を置いて対向させ、周縁を、その一部を液晶注入口として残して、シール接着剤で接着して液晶封入用のセルを作る。本発明においては、この場合のシール接着剤としても、前記した重合性組成物を用いることを特徴とする。次に、このようにして得られたセル内に、液晶を注入し、注入口を封止し、さらに上下に直交した偏光板を配設する液晶としては、アゾメチン系液晶、シッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系

液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ピリミジン系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶等が挙げられる。これらの液晶は、単独又は通常混合物として用いられる。さらに、コレステルクロリド、コレステリルノナエーテ、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶、英国ブリティッシュドラックハウス社から商品名C-15、CB-15として販売されているようなカイラルネマチック液晶等があり、これらの液晶に対しては、テトラアルキルアンモニウム塩のようなイオン性ドーパント等を添加することができる。

次に、本発明の液晶表示素子の断面構造例を図面に示す。

図面において、1は光学的に等方性の高分子フィルム、2はその表面に設けた保護膜、3は透明導電膜、4は配向膜、5は液晶、6はシール接着剤層、7は偏光板を各示す。前記した保護膜2、配向膜4及びシール接着剤層6はいずれも、前記した本発明による重合性組成物の硬化膜から形成さ

れる。

〔効果〕

本発明の液晶表示素子は、前記のように、液晶と接触する保護膜、配向膜及びシール接着剤層はいずれも、耐液晶性の良好な特別の硬化膜により形成されているため、長期間の使用に耐え、極めて信頼性の高いものである。しかも、本発明においては、高分子フィルム基板は、光学的に等方性のものであるため、使用に際して着色を生じ表示品質を劣化させることもない。また、本発明の液晶表示素子の場合、その硬化膜の形成は、紫外線や電子線等のエネルギー線により低量、短時間で行われるため、ロール方式による連続生産も可能である。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示す部及び％はいずれも重量基準である。

(3) サンプルNo.3の作成

ジベンタエリスリトールヘキサ	
アクリレート	98部
ベンジル	2部
エタノール/酢酸エチル	150部
(混合Vol.比=1/1)	

の混合物をポリエステルフィルム上に流延し、前記サンプルNo.2の場合と同様にしてサンプルNo.3を得た。

次に、前記で得たサンプルNo.1～No.3の切片をそれぞれトルエン(溶解パラメータ=9)とシクロヘキサノン(溶解パラメータ=10)に常温で浸漬し、その飽和重量増加率を測定し、表-1の結果を得た。

表-1

サンプルNo.	重量増加率(%)	
	トルエン	シクロヘキサノン
1	0.6	1.2
2	0.5	1.0
3	0	0.5

実施例1

(1) サンプルNo.1の作成

トリメチロールプロパントリアクリ	
レート	98部
ベンゾイン	0.5部
2-クロロチオキサノン	1.5部

の混合物を、ポリエステルフィルム上に流延し、80V/cmの水銀灯下、15cmの距離で5秒間紫外線照射して硬化処理を行った後、ポリエステルフィルムから厚さ1mm程度の硬化膜を剥離し、サンプルNo.1とした。

(2) サンプルNo.2の作成

ペンタエリスリトールトリアクリレート	98部
ベンジル	2部
エタノール/酢酸エチル	100部
(混合Vol.比=1/1)	

の混合物をポリエステルフィルム上に流延し、暗所、50℃の条件下で1時間放置し、溶媒を完全に揮発させた後、前記サンプルNo.1の場合と同様にして(紫外線照射時間10秒)、サンプルNo.2を得た。

前記結果から、本発明による硬化膜は、液晶と同程度の溶解パラメータ9～10の有機溶剤に充分耐えることがわかる。このサンプルNo.1～No.3を実験の市販液晶(メタルク社製、ZLT 1615)に常温で長時間浸漬しても、その重量増加率は殆んど0%であった。

実施例2

トリメチロールプロパントリアクリレートをアルミニウム板に流延し、カーテン方式電子ビーム照射装置(アメリカFSI社製)により、加速電圧160KVで5μラッドの照射を行い、硬化膜を得た。この膜の性質は実施例1のサンプルNo.1のものと殆んど同じであった。

実施例3

ペンタエリスリトールアクリレート	70部
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	7部
ポトリエンスルホンアミド/ホルム	
アミド樹脂	3部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル	
ケトン	2部

の混合物を用い、実施例(1)の場合と同様にして厚さ1mm程度の硬化膜(サンプル№4)を作った。この硬化膜の表面エネルギー γ_c は、Tiszanプロットにより測定した結果、35エルグ/cm²であった。また、この硬化膜をトルエンとシクロヘキサノンにそれぞれ12時間浸漬した時の重量増加率は、それぞれ1.8%及び2.2%であった。さらに、前記№4の硬化膜は、これを市販のTN型液晶中に常温で長時間浸漬した時の重量増加率0.2%を示し、表面硬度(JIS K5400 6.14)2Hを示した。

一方、前記サンプル№4で用いた混合物の5%メチルセロソルブ溶液を、十分に洗浄した透明導電膜のパターンを有するガラス基板の上にスピナーで均一に塗布した後、80℃で30分間乾燥して溶液を蒸発させ、次いでこの基板を、高圧水銀灯(80 v/cm)で15cmの距離から10秒間照射し、さらに未反応の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニリケトンを分解させるためにさらに10秒間紫外線照射を行った。次に、このようにして得た硬化膜の接着力を調べるために、基準目試験法(JIS K5400

6.15)により、評価点10以上の条件で、スコッチテープを硬化膜表面に貼り、剥離した。その結果、硬化膜の剥離は何も見られず、この硬化膜は接着力のすぐれたものであることが確認された。

実施例4

トリメチロールプロパントリアクリレート(以下TNPTAと記す)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(成膜助剤、以下、NPDAと記す)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(重合開始剤、以下、HCPKと記す)からなる重合性組成物をポリエステルフィルム上に塗布し、紫外線硬化処理した。このようにして得た硬化膜を、剥離した後、トルエンとシクロヘキサノンに浸漬し、その飽和重量増加率を測定した。

また、前記重合性組成物をポリカーボネートフィルム上に塗布し、紫外線硬化して形成した硬化膜について、その接着強度(JIS K5400 6.15)、表面硬度(JIS K5400 6.14)、表面エネルギー(γ_c)を測定すると共に、剥離テスト(基準目盛に対するスコッチテープによる剥離テスト)を行った。そ

の結果を表-2に示す。

表-2

	サンプル№			
	5	6	7	8
重合性組成物(部)				
TNPTA	20	40	60	80
NPDA	80	60	40	20
HCPK	2	2	2	2
表面エネルギー(エルグ/cm ²)	28	35	40	42
重量増加比率(%)				
トルエン	12.5	2.4	1.8	1.5
シクロヘキサノン	18.0	2.8	2.4	2.0
表面硬度	RB	2H	2H	3H
ポリカーボネートフィルムに対する接着力	10	10	10	6
剥離テスト	○	○	○	△

実施例5

ジベンタエリスリトールヘキサ
アクリレート

50部

テトラヒドロフルフリルアクリレート 50部
ベンジルメチルケタール 2部

の組成物を厚さ100 μ mのポリ塩化ビニルフィルムに塗布し、紫外線照射して硬化させた保護膜の上に、透明導電膜を形成した。次にその透明導電膜の上に、前記と同一の組成物の5%メチルセロソルブ溶液を塗布し、紫外線照射して基板上に配向膜を形成させた。この基板を用い、図面に示した構造のTN型液晶表示素子を作成した。この場合、シール用接着剤としては、前記と同一の組成物を用い、液晶注入口の封止にはウェルディング法を採用した。この液晶表示素子は、すぐれた初期配向性能を示し、また長期間使用しても良好な均一配向性能を示した。

4. 図面の簡単な説明

図面は液晶表示装置の構造例を示す。

- 1...光学的に等方性の高分子フィルム、
- 2...保護膜、 3...透明導電膜、 4...配向膜、
- 5...液晶、 6...シール用接着剤層、 7...偏光板。

